第 29 卷 第 11 期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 11
2015 年 11 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH November 2015

Nd_2O_3优化白云鄂博西尾矿微晶玻璃性能机理*

李保卫[1] 何晓宇[1,2] 陈 华[1,3] 赵 鸣[1] 孙凯宇[1,2]

1. 内蒙古科技大学 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室 包头 014010
2. 内蒙古科技大学材料与冶金学院 包头 014010
3. 内蒙古科技大学数理与生物工程学院 包头 014010

摘 要 以白云鄂博西尾矿为主要原料, 用熔铸法制备了添加(0−8.73)% (质量分数, 下同)Nd_2O_3的 CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2 (CAMS)系微晶玻璃。用DTA、XRD、FEGSEM+EDS+EBSD、综合力学性能仪等手段研究了外加Nd_2O_3优化所制备微晶玻璃显微结构及性能的机理。结果表明: 随着Nd_2O_3含量的提高, 主晶相Ca(Mg, Al, Fe)Si_2O_6(辉石)逐渐细化, 是主晶相晶界析出的$Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$相的阻碍作用和这种富Nd第二相在生长过程中对Ca离子的争夺所致。Nd_2O_3添加量为2.21%时样品的综合性能最佳, 其密度、抗折强度和耐酸碱分别为3.20 g/cm^3、200 MPa、95.22%和99.23%。

关键词 无机非金属材料, 微晶玻璃, 白云鄂博西尾矿, Nd_2O_3

分类号 TQ171 文章编号 1005-3093(2015)11-0874-07

Influence of Nd_2O_3 Addition on Performance of Glass-ceramics Synthesized with Tailings of Bayan-Obo West Mine

LI Baowei[1] HE Xiaoyu[1,2] CHEN Hua[1,3**] ZHAO Ming[1] SUN Kaiyu[1,2]

1. Key laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi Metal resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

2. School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

3. School of Mathematics, Physics and Biological Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

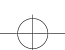
*Supported by Major Project of Chinese National Programs for Fundamental Research and Development No.2012CB722802 and the Major Project of Inner Mongolia Science and Technology No. 414060901.

Manuscript received November 18, 2014; in revised form April 7, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13847207916, E-mail: kidsea@163.com

ABSTRACT Glass ceramics of CaO-Al_2O-MgO-SiO_2 (CAMS) with addition of 0-8.73% (mass fraction) Nd_2O_3 were synthesized mainly with the tailings of Bayan-Obo west mine by melting-casting method. The influence of the amount of Nd_2O_3 on the microstructure and properties of the glass ceramics was systematically investigated by DTA, XRD, FEGSEM equipped with EDS&EBSD attachments and universal mechanical properties tester. The results show that the average grain size of the primary crystalline phase, augite (Ca(Mg, Al, Fe)Si_2O_6), decreases with the increase amount of Nd_2O_3 addition, and the main reason can be ascribed to the hindering effects of $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ particles and the consumption of Ca^{2+} ions by the formation this newly formed Nd- rich phase on the grain growth of augite crystals during the heat-treatment process. The glass ceramics with 2.21% Nd_2O_3 shows the optimal properties, i.e. of which the density, bending strength and the resistance to acid or alkali corrosion are 3.20 g/cm^3, 200 MPa, 95.22% and 99.23%, respectively.

* 国家重点基础研究发展计划2012CB722802和内蒙古科技重大专项414060901资助项目。
2014年11月18日收到初稿; 2015年4月7日收到修改稿。
本文联系人: 陈 华



KEY WORDS inorganic non-metallic materials, glass ceramics, Bayan Obo west mine tailing, Nd_2O_3

微晶玻璃是通过特殊的核化和晶化热处理使玻璃中析出晶体后形成的复相材料[1], 其中的氧化物微晶玻璃应用范围最广[2-6]。由于氧化物结构对原料成分波动有较大的宽容度, 许多硅酸盐质的工业固体废弃物, 如尾矿、粉煤灰、钢渣、赤泥等都可用来制备微晶玻璃[7-10]。这不但使既占用土地资源、又有污染的废物转变成具有较高抗弯强度、硬度及耐酸碱腐蚀特性的有用材料, 还大幅减小了原料的体积[11-14]。用含有微量(~1%)稀土的白云鄂博西尾矿也可制成性能优良的CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2(CAMS)系微晶玻璃材料, 其抗折强度、耐酸、碱腐蚀性分别为183MPa、76.27%、98.53%[11]。相关材料的中试产品(管材、板材)已用于制造耐磨耐腐蚀管道和刮料板, 其寿命是原有耐磨耐腐蚀钢或尼龙材料的5倍以上。已有的研究结果表明, Nd^{3+}在B_2O_3-PbF_2-PbO-Al_2O_3-WO_3系微晶玻璃中促进原料中的PbF_2仍以单质晶态形式析出。这种稀土离子在Li_2O-Al_2O_3-SiO_2系微晶玻璃玻璃中可提高玻璃的主晶相(β-锂辉石固溶体)的析晶活化能和晶化温度, 并且细化其晶粒[15]。而镧系(Ce, Nd, Eu, Gd, Yb)和锕(Th)系稀土离子在SiO_2-Al_2O_3-CaO-ZrO_2-TiO_2微晶玻璃中对周围阴离子表现出较强的场强吸附, 促进基础玻璃分相[16]。MasoudEslami[17]等的研究证明, 钕离子在SiO_2-CaO-MgO系微晶玻璃中同时起网络形成体和网络修饰体的作用: 当其含量低于5%时, 其网络形成体的作用从而抑制析晶; 在含量高于5%时, 其网络修饰体作用成为主要的作用机理, 因此促进析晶。以上的研究结果表明, 稀土离子在微晶玻璃中的具体作用及其机会不但与稀土的种类、添加量相关, 还受材料的体系的影响。Nd是白云鄂博矿稀土资源中的特色元素, 虽然含有微量Nd的白云鄂博西尾矿已成功地用于制造微晶玻璃材料, 但是Nd在其中的存在形式、对显微结构及性能的影响机理尚未揭示。鉴于此, 本文以含有微量稀土的白云鄂博西尾矿为主要原料、采用传统熔铸工艺合成CAMS系微晶玻璃, 并通过外加来改变基础玻璃中Nd_2O_3含量研究其具体作用机理。

1 实验方法

1.1 实验原料和基础玻璃配方

添加(0-8.73)%Nd_2O_3微晶玻璃的基础成分及编号, 如表1所示。实验用主要原料为白云鄂博西尾矿和产自包头某热电厂的粉煤灰, 不能满足的成分由化学纯原料补齐。

上述6组原料经配料和球磨混合均匀后放入刚玉坩埚中, 在1450℃熔融2h澄清和均化。然后将一小部分玻璃溶液水淬, 所得玻璃颗粒在研磨后用DTA检测, 以确定热处理制度; 其余大部分玻璃溶液在40 mm×60 mm×8 mm的钢模具上浇铸成型; 随后立即放入电阻炉在600℃进行退火4h, 随炉冷却室温; 退火后对6组样品按基于DTA检测结果确定的制度进行热处理。

1.2 结构和性能检测

热处理后, 用X射线衍射仪测定样品的物相; 用场发射扫描电子显微镜以及配套的Nordlys EBSD系统对样品微区的显微组织形貌、元素组成、晶粒的结构及生长取向进行分析表征; 根据Archimedes原理和三点弯曲法分别在静水力天平、电子万能试验机(CSS-88000)上检测试样的密度及抗折强度; 根据JC/T258-1993标准, 分别在100℃的20%NaOH和20%H_2SO_4溶液中测定热处理后样品的耐酸碱度。所用样品的平均粒径为0.5 mm−1.0 mm。在上述酸或碱溶液中的水浴加热时间为1 h, 最后用样品腐蚀前后的质量损失表征其耐酸碱度。

表1 添加(0-8.73)%Nd_2O_3的基础玻璃配方(质量分数, %)

Table 1 Normal compositions of base glass with (0-8.73)% Nd_2O_3 (%, mass fraction)

No.	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	B_2O_3	Na_2O	K_2O	CaF_2	Cr_2O_3	Nd_2O_3
C1	50	20	5.94	7.73	2.00	0.55	1.56	6.00	0.25	0
C2	50	20	5.94	7.73	2.00	0.55	1.56	6.00	0.25	1.13
C3	50	20	5.94	7.73	2.00	0.55	1.56	6.00	0.25	2.21
C4	50	20	5.94	7.73	2.00	0.55	1.56	6.00	0.25	4.39
C5	50	20	5.94	7.73	2.00	0.55	1.56	6.00	0.25	6.6
C6	50	20	5.94	7.73	2.00	0.55	1.56	6.00	0.25	8.73

2 结果和讨论

2.1 DTA分析

图1给出了掺杂(0-8.73)% Nd_2O_3水淬基础玻璃的DTA曲线。可以看出，六组样品仅表现出由样品晶化放热导致的放热峰，即所谓析晶峰。随着样品中Nd_2O_3含量的提高，上述析晶峰温度由无外加Nd_2O_3 C1样品的861℃逐渐升高到外加Nd_2O_3含量最高C6样品的899℃，表明外加Nd_2O_3含量的升高推迟了主晶相的析出。由于样品中没有表现出明显的玻璃化转变点(Tg)，基于课题组已有研究结果及这里的DTA结果确定样品的核化温度为680℃，晶化温度为880℃。

2.2 X射线衍射图谱分析

添加(0-8.73%)Nd_2O_3微晶玻璃的XRD图谱，如图2所示。对其标定的结果表明，所有样品均由主晶相辉石(Ca(Mg, Al, Fe)Si_2O_6, PDF: 00-024-0202)和少量CaF_2组成。在外加Nd_2O_3样品中还出现了$Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$(PDF: 00-028-0228)第二相。M.UO

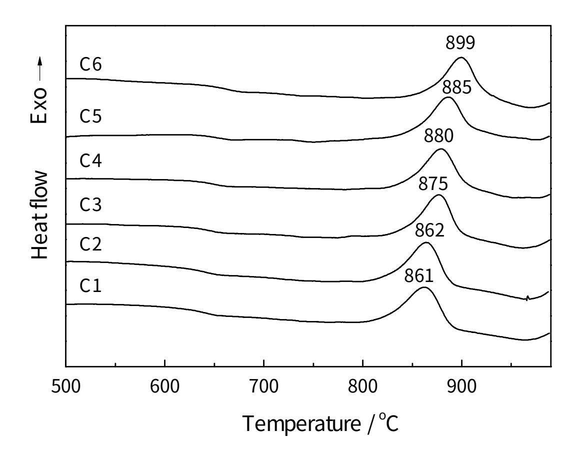


图1 添加(0-8.73%)Nd_2O_3水淬基础玻璃的DTA曲线

Fig.1 DTA curves of the water cast base glass sampleswith (0-8.73%) Nd_2O_3

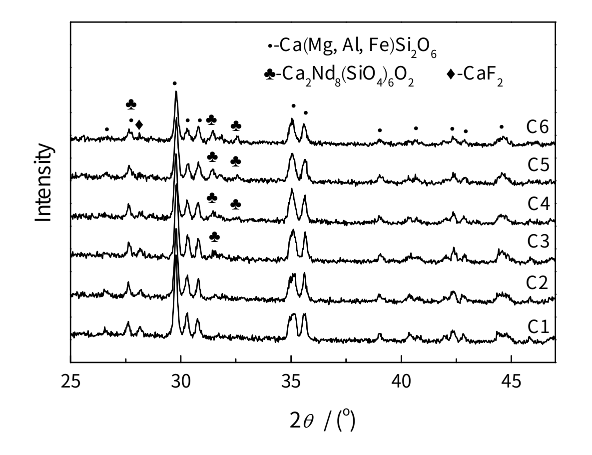


图2 添加(0-8.73%)Nd_2O_3微晶玻璃的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of the glass-ceramicssamples with (0-8.73%)Nd_2O_3

等[18]在他们研究的含有10 mol%Nd_2O_3的20 mol% CaO-10 mol%Al_2O_3-60 mol%SiO_2的微晶玻璃中，也观察到类似的晶相。随着Nd_2O_3掺杂量的增加新相$Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$位于31.43°左右的主衍射峰强度逐渐增加，辉石相和与CaF_2两相的衍射强度逐渐减少。上述各物相衍射峰强度的变化反映出，$Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$通过对Ca离子的争夺抑制其它两种含Ca物相的形成。

2.3 微观形貌

热处理后六组样品的背散射电子(BSE)SEM照片，如图3所示。可以看出，呈现为菊花状的辉石相晶粒尺寸非常大，最大的甚至超过10 μm。随着Nd_2O_3的添加，在C2样品中辉石相晶粒在基本形貌特征不变的基础上，直径有所减小；在C3-C5样品中主晶相辉石相晶粒的菊花状显微特征消失，转变为“岛屿状”，且平均尺寸逐渐减小。同时主相晶界上第二相的数量也逐渐提高，其形状也逐步由Nd_2O_3含量较小样品(C1-C3)中的颗粒状，转变为Nd_2O_3含量较多样品中的“珊瑚”状(C4-C6)。

为准确确定上述颗粒状第二相的成分，用EDS对C6样品中晶界上的颗粒进行了分析，结果如图4所示。可以看出，在所检测的微区中除了含有组成基础玻璃的主要成分Ca、Al、Mg和Si外还含有Nd和F。基于EDS的分析，即使入射电子束的束斑直径可被控制在10nm左右，从样品中激发出特征X射线的微区也是分析点周围及下方的微米级的区域。这是分析结果中出现Ca、Al、Mg、Si这四种组成样品的主要元素的原因。同时，Nd和F两种特征X射线的信号除了来自于分区中心的尺寸稍大的颗粒相外，其周围的尺寸较小晶界颗粒同样也有所贡献。因此，基于上面的结果基本可以确定颗粒状第二相应既含有CaF_2颗粒，也有$Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$颗粒。但是，那些随着样品原料中Nd_2O_3含量的提高而生长成“珊瑚”状的第二相，肯定为$Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$。

完成EDS检测并调整了样品与入射电子的角度后，用EBSD探头收集记录了由上述晶界颗粒相激发的背散射电子衍射信号形成的EBSD花样[19]，结果如图5a所示。在EBSD系统中，晶体结构及其取向关系是通过不同晶面衍射出的菊池带来确定。根据随机附带的EBSD分析软件对图5a中众多菊池带的标定结果，(如图5b所示)，并参考上述EDS分析获得的组成相同微区的样品的成分，可以确定出上述菊池带确实来自于$Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$第二相对背散射电子的衍射。由此可以证明，EDS分析区域中的大部分颗粒相属于$Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$第二相，CaF_2第

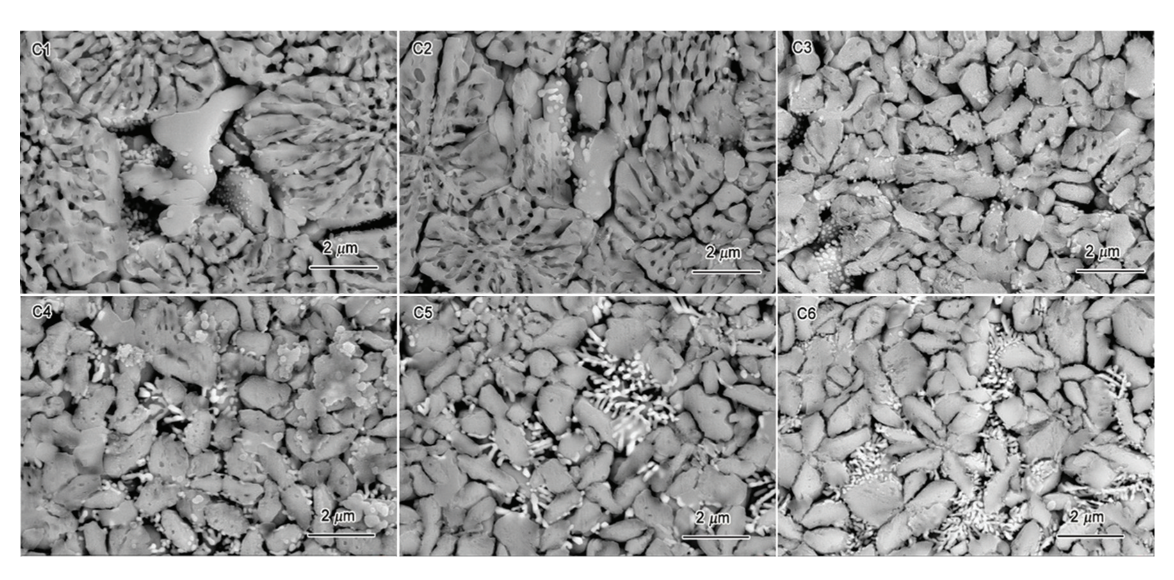


图3 添加(0-8.73)%Nd_2O_3的微晶玻璃的背散射电子(BSE)SEM图
Fig.3 BSE-SEM images of the glass-ceramics with (0-8.73)%Nd_2O_3

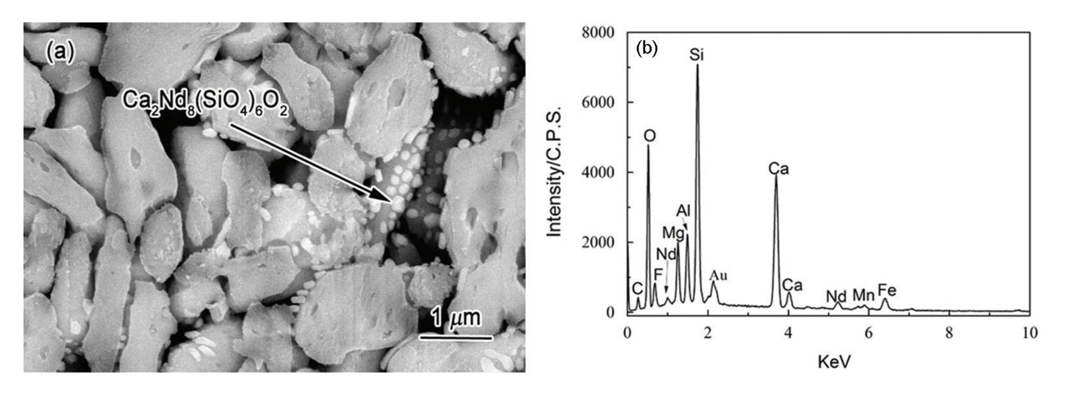


图4 第二相位置和第二相EDS结果
Fig.4 EDS mapping results (a) secondary phase location, (b) EDS data corresponding to secondary phase

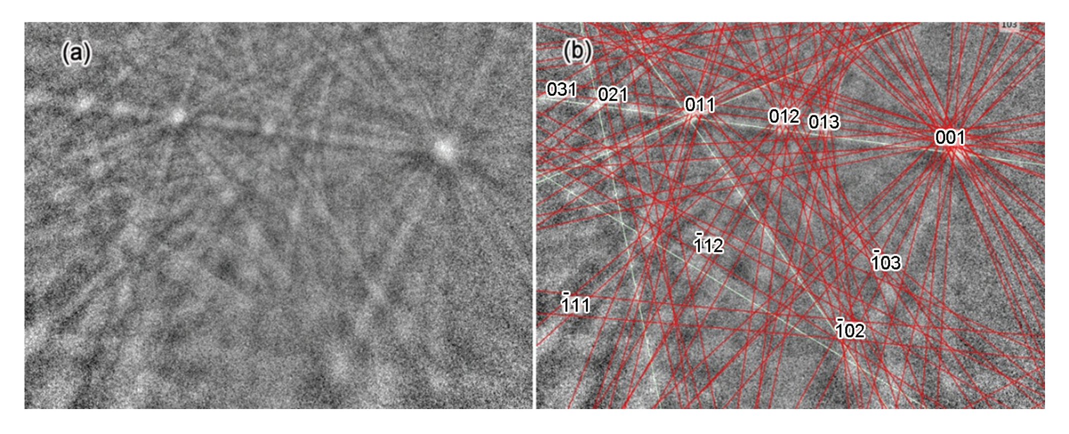
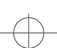


图5 EBSD花样和菊池花样标定结果
Fig.5 EBSD mapping results (a) EBSD pattern, (b) Kikuchi bands



二相颗粒只是极少数。

在准确确定了晶界第二相后, 基于EBSD技术对另一块经打磨及精细抛光的C6样品中15×20 μm的辉石相主晶相的取向分布进行了分析, x、y及z方向的三张反极图结果如图6所示。在反极图中, 轴密度线的分布也表示某种材料中的织构水平: 轴密度线在某晶向极点处的分布越集中, 则在该轴方向上晶体在该晶向上的取向生长就越严重[20]。如图6所示, 在x方向的反极图中, 100和$\bar{1}00$极点处样品有很高的x轴密度, 说明样品中辉石相晶粒的[100]和[$\bar{1}00$]晶向在样品的x轴方向上出现了取向生长。在y和z轴的反极图中没有类似的现象。

2.4 性能

热处理后六组样品的密度、抗弯强度、耐酸性和耐碱性等各项性能指标, 汇总在表2中。表2中的数据表明, 随着原料中Nd_2O_3含量的提高样品的密度和抗弯强度均逐渐提高。同时, 六组样品的耐酸碱性均表现出先升高后降低的趋势, 两项性能指标以C3样品取得极值。样品密度的升高与Nd_2O_3具有比其它原料更高的密度有关, 而抗弯强度的提高则主要与所研究样品主晶相随Nd_2O_3含量的提高而出现的细化有关。许多其它材料研究领域也都提到了晶粒细化对抗弯强度等力学性能有优化作用[21, 22]。所研究样品耐酸碱性的变化主要与显微结构的变化有关。在微晶玻璃中晶相与残余玻璃相的界面处由于原子排列比其它区域更混乱, 因此是样品抗腐蚀的薄弱环节。对于前两组样品, 虽然主晶相的尺寸较大, 晶粒最外层界面的总面积小于细化后第三组样品。但是, 在前两组样品超过10 μm的晶粒内部还包含了许多残余玻璃相。因此, 腐蚀后显示出菊花状特征, 并导致晶相与残余玻璃相的界面并不少于第三组样品。这也是前两组样品耐酸碱性弱于第三组的主要原因。当主晶相晶粒从第三组开始转变成岛状后, 随着Nd_2O_3含量的提高而逐渐细化晶相与玻璃相之间的界面增多。同时, 上述含Nd第二相的生成及其对主晶相形成元素的"争夺", 逐步抑制了后三组样品中主晶相的形成。这两种原因综合作用, 使后三组样品的耐酸碱性随着Nd_2O_3含量提高而下降。综合考虑各项性能指标, 确定原料中Nd_2O_3最佳的最佳添加量为2%, 相应C3最佳样品, 其密度、抗折强度和耐酸碱分别为3.20 g/cm^3、200 MPa、95.22%和99.23%。

2.5 讨论

研究结果证实: 在以白云鄂博西尾矿和包头当地某电厂粉煤灰制备的CAMS基微晶玻璃中, 原料中Nd_2O_3含量的逐步提高不但使主晶相Ca(Mg, Al, Fe)Si_2O_6(辉石)逐渐细化, 而且形成了更多的$Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$第二相; 相应的, 包括密度、抗折强度和耐酸碱性等指标的样品的综合性能也在Nd_2O_3含量为0−2.21%范围内出现了逐步优化。导致上述性能变化的出现, 主要与Nd_2O_3含量提高后所致的辉石相主晶相的逐步细化有关。综合本文研究结果, 随着样品中Nd_2O_3含量的提高辉石相晶粒逐步细化的原因, 其一是含Nd第二相颗粒分布于晶界时对热处理过程中对主晶相晶粒生长的阻碍作用; 其二是Ca是含Nd第二相的组成元素。因此, 更多的富Nd第二

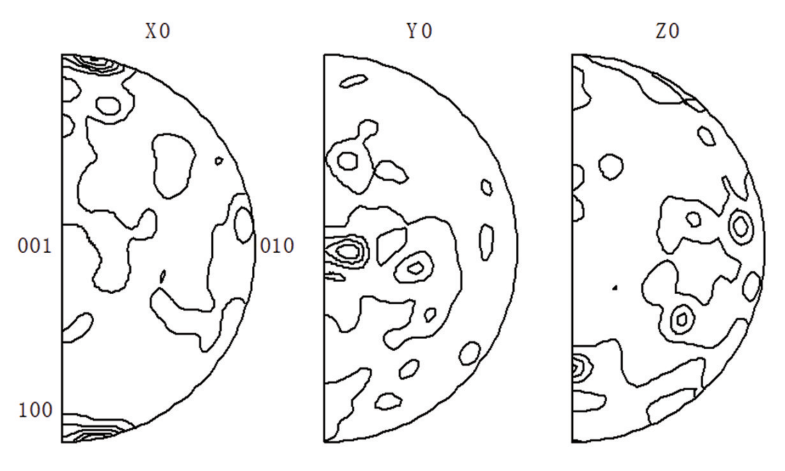


图6 C6样品中主晶相在x, y和z三个坐标轴方向上的反极图

Fig.6 Inverse pole figures of the primary phase in specimen C6 on the directions of x, y and z axes

表2 添加0-8.73%Nd_2O_3微晶玻璃性能比较

Table 2 Properties of glass-ceramics with 0-8.73%Nd_2O_3.

No.	Density / g·cm^{-3}	Bending strength / MPa	Acid-resistance (20%H_2SO_4)	Alkali-resistance (20%NaOH)
C1	3.16	197	93.66%	99.19%
C2	3.18	204	94.62%	99.13%
C3	3.20	200	95.22%	99.33%
C4	3.23	213	92.91%	99.30%
C5	3.28	214	92.40%	99.21%
C6	3.32	223	93.07%	99.26%

相在主晶相边界形成必然导致形成辉石相所必须的Ca离子的“争夺”。Masoud Eslami[17]等研究钕掺杂SiO_2-CaO-MgO系微晶玻璃时发现: Nd^{3+}可提高玻璃的黏度且阻碍离子的扩散, 但是Nd_2O_3在玻璃体中以中间氧化物的形式存在有网络形成体和网络修饰体的作用, 并没有关于钕的主相或者第二相出现。M UO[18]等研究成分为10 mol%Nd_2O_3-20 mol%CaO-10 mol% Al_2O_3-60 mol% SiO_2微晶玻璃时证明了$Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$晶粒会在C轴方向上出现取向生长, 但是由于其研究的组分中SiO_2的含量过高, 该体系中没有任何与本文结果类似的主晶相析出。本文制备的样品抗折强度最高达223 MPa, 综合性能最佳的C3样品其抗折强度也超过了达到了200 MPa。如此高的综合性能超过了陈维铅[23]等用金尾矿制备得到的CaO-Al_2O_3-SiO_2系微晶玻璃的最大抗折强度122 MPa和本课题组张雪峰[24]等用稀选尾矿和粉煤灰制备的微晶玻璃样品的197 MPa。

综上所述, 外加少量的Nd_2O_3可显著改善用硅酸盐质固体废弃物制备的CAMS系微晶玻璃的显微结构和性能。

3 结　论

1. 在0−8.73%范围内, 对于以白云鄂博西尾矿及包头当地某电厂粉煤灰为主要原料制备的CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3系微晶玻璃, 随着Nd_2O_3含量的提高主辉石相(Ca(Mg, Al, Fe)Si_2O_6)晶粒逐渐细化, $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$第二相的数量逐渐提高。富Nd第二相对主晶相晶粒在热处理过程中长大的阻碍和对主晶相形成必须的Ca离子的争夺, 是导致辉石相晶粒细化的主要原因。

2. Nd_2O_3添加量为2.21%时CAMS系微晶玻璃的综合性能最佳, 其密度、抗折强度和耐酸碱分别为: 3.20 g/cm^3、200 MPa、95.22%和99.23%。

参 考 文 献

1 G. A. Khater, Glass-ceramics in the CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 system based on industrial waste materials, Journal of Non-Crystalline Solids, **356**(52), 3066(2010)

2 Zunqi Xiao, Fatang Tan, Wei Wang, Hongfei Lu, Yuncheng Cai, Oxidation protection of commercial-purity titanium by Na_2O-CaO-SiO_2 and Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramic coatings, Ceramics International, **41**, 325(2015)

3 Weihong Zheng, Hua Cao, Jingbo Zhong, Shaoyang Qian, CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics from lithium porcelain clay tailings for new building materials, Journal of Non-Crystalline Solids, 409, **27**, (2015)

4 LU Yufen, DU Yong guo, XIAO Jiayu, Effects of celsian seeds on crystallization and phase transformation in low temperatureprocessed BaO-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics, Chinese Journal of Materials Research, **22**(2), 175(2008)
(芦玉峰, 堵永国, 肖加余, 晶种对低温烧结BaO-Al_2O_3-SiO_2系微晶玻璃析晶的影响, 材料研究学报, **22**(2), 175(2008))

5 X. Z. Guo, W. Y. Li, H.Yang, Effect of neodymium on the crystallization, microstructure and colorization of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass ceramics, New Journal of Glass and Ceramics, **02**(02), 98(2012)

6 FANG Yihang, YANG Qinghua, LI Hongwei, Low temperature sintering and performance of CBS/Al_2O_3 glass-ceramic doped with Li_2CO_3, Chinese Journal of Materials Research, **26**(5), 515(2012)
(方一航, 杨清华, 李宏伟, Li_2CO_3改性CBS/Al_2O_3玻璃陶瓷的性能, 材料研究学报, **26**(5), 515(2012))

7 A. A. Francis, Conversion of blast furnace slag into new glass-ceramic material, Journal of the European Ceramic Society, **24**(9), 2819(2004)

8 Melo VARD, Lameiras F S, Tolentino E, Conversion of sandy tailing from banded iron formation exploitation into glass-ceramic materials, Materials Research, **15**(1), 15(2012)

9 CHEN Hao, WU Yiwen, ZHANG Hong Z, Phase, magnetism and thermal conductivity of glass ceramics from iron ore tailings, Journal of Central South University, **21**(9), 3456, (2014)

10 LI Bin, SUI Zhitong, Glass crystalline kinetics CaO-MgO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 of slags, Chinese Journal of Materials Research, **13**(4), 412(2009)
(李　彬, 隋智通, CaO-MgO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2渣系玻璃晶化动力学, 材料研究学报, **13**(4), 412(2009))

11 LI Baowei, WANG Fang, CHEN Hua, Influence of Cr_2O_3 on the microstructure and properties of the glass-ceramics produced from bayan obo west mine tailing, Journal of Synhetic Crystals, **43**(3), 642(2014)
(李保卫, 王　芳, 陈　华, Cr_2O_3对白云鄂博西尾矿微晶玻璃显微结构及性能的影响, 人工晶体学报, **43**(3), 642(2014))

12 T. Kehagias, P. H. Komninou, P. Kavouras, Crystal phase separation and microstructure of a thermally treated vitrified solid waste, Journal of the European Ceramic Society, **26**(7), 1141(2006)

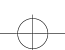
13 B. W. Li, Y. S. Du, X.F.Zhang, Effects of iron oxide on the crystallization kinetics of baiyunebo tailing glass-ceramics, Transactions of the Indian Ceramic Society, **72**(2), 119(2013)

14 B. W. Li, L. B. Deng, X. F. Zhang. Structure and performance of glass-ceramics obtained by bayan obo tailing and fly ash, Journal of Non-Crystalline Solids, **380**, 103(2013)

15 DONG Wei, LU Jinshan, LI Yaohui, Effect of cerium, neodymium ions doping on microstructure and optical properties of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics, Materials for Mechanical Engineering, **35**(11), 40(2013)
(董　伟, 卢金山, 李要辉, 铈、钕离子掺杂对Li_2O-Al_2O_3-SiO_2微晶玻璃组织结构和光学性能的影响, 机械工程材料, **35**(11), 40 (2013))

16 P. Loiseau, D. C. Caurant, N. Baffier, Glass-ceramic nuclear waste forms obtained from SiO_2-Al_2O_3-CaO-ZrO_2-TiO_2 glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): study of internal crystallization, Journal of Nuclear Materials, **335**(1), 14(2004)

17 M. Eslami, Z. Hamnabard, Synthesis and spectral properties of Nd-doped glass-ceramics in SiO_2-CaO-MgO system prepared by sol-



gel method, Journal of Rare Earths, **31**(6), 595(2013)

18 M. Uo, H. Seto, K. Morita, The effect of rare-earth oxides on the crystallization of CaO-Al_2O_3-SiO_2 glasses, Journal of Materials Science, **33**(3), 749(1998)

19 A. J. Schwartz, M. Kumar, B. Adams, D. P. Field, Electron backscatter diffraction in material science, (NewYork, Plenum Publishers, 2001)p.406

20 O. Engler, V. Randle, Introduction to texture analysis macrotexture, microtexture, and orientation mapping, (Boca Raton, CRC press, 2010) p.490

21 Nieh T G, Wadsworth J, Hall petch relation in nanocrystalline solids, Scripta Metallurgica et Materialia, **25**(4), 955(1991)

22 Chokshi A H, Rosen A, Karch J, On the validity of the hall petch relationship in nanocrystalline materials, Scripta Metallurgica, **23**(10), 1679(1989)

23 CHEN Weiqian, GAO Shuya, LIU Jie, Preparation and properties of glass-ceramicsfrom gold tailings by melting method, Journal of Synhetic Crystals, **43**(1), 217(2014)
(陈维铅, 高淑雅, 刘 杰, 熔融法制备金尾矿微晶玻璃及性能研究, 人工晶体学报, **43**(1), 217(2014))

24 ZHANG Xuefeng, DENG Leibo, LI Baowei, Effect of heating treatment temperature on mechanical propertiesof glass-ceramics preparation with rare-earth tailings and fly ash, Nonferrous Metals(Mining Section), **63**(4), 66(2011)
(张雪峰, 邓磊波, 李保卫, 热处理温度对稀选尾矿粉煤灰微晶玻璃力学性能的影响, 有色金属(矿山部分), **63**(4), 66(2011))

